

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-087013

(43)Date of publication of application : 28.03.2000

(51)Int.Cl.

C09K 3/18

(21)Application number : 10-258727

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 11.09.1998

(72)Inventor : OHARU KAZUYA

(54) PHOSPHATE ESTER SERIES WATER AND OIL REPELLENT COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a phosphate ester series water and oil repellent composition being excellent in preservation stability and water and oil repellency, and having no environmental problem by compounding a phosphate ester compound as an essential component, and a fluorine-containing compound and/or a fluorine-containing surface active agent free from a phosphorus atom.

SOLUTION: This composition comprises (A) a phosphate ester compound represented by the formula, $(Rf1-Q-O)mPO(OH)n(O)3-m-n.(Y^+)3-m-n$, and (B) a fluorine-containing compound and/or a fluorine-containing surface active agent free from a phosphorus atom and represented by the formula, $Rf2(CH_2CH_2)_kX$ [in the aforementioned formulas, Rf1 and Rf2 are each a polyfluoroalkyl group; (m) is integer of 1-3; (n) is an integer of 0-2; provided that m+n is 1, 2, or 3; (k) is 0 or 1; Q is a divalent organic group; Y+ is a pair of ions; X is hydroxyl group, a halogen, R1 or OCOR2 (wherein R1 and R2 are each a hydrogen atom, a lower alkyl group or an alkenyl group)]. The weight ratio of the component (B+C) is preferably 0.01-20 wt.% on the basis of the weight of the component A.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-87013

(P2000-87013A)

(43) 公開日 平成12年3月28日 (2000.3.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターム(参考)
C 0 9 K 3/18	1 0 2	C 0 9 K 3/18 1 0 2	4 H 0 2 0

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-258727

(22) 出願日 平成10年9月11日 (1998.9.11)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72) 発明者 大春 一也

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

Fターム(参考) 4H020 BA11

(54) 【発明の名称】 リン酸エステル系撥水撥油剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 保存安定性および撥油性に優れ、環境上の問題がない撥水撥油剤組成物を提供する。

【解決手段】 $[CF_3, CF_2, (CF_2, CF_2)_k, CH_2, CH_2]_n P(O)(OH)$ 等のリン酸エステル化合物を必須成分とする撥水撥油剤組成物において、 R^{12} (CH_2, CH_2)、 X で表わされる含フッ素化合物および/またはリン原子を含まない含フッ素界面活性剤を含む。ただし、 R^{12} はポリフルオロアルキル基、 k は0または1、 X は水酸基等。

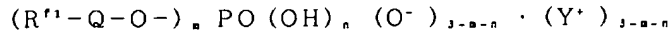
【特許請求の範囲】

【請求項1】下式1で表わされるリン酸エステル化合物を必須成分とする撥水撥油剤組成物において、下式2で表わされる含フッ素化合物および／またはリン原子を含まない含フッ素界面活性剤を含むことを特徴とする撥水撥油剤組成物。ただし、式中の記号は以下の意味を示す。

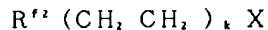
$R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ ：それぞれ同一であっても異なってもよい、ポリフルオロアルキル基。

m ：1～3の整数。

*10



・・・式1



・・・式2

【請求項2】下式2で表わされる含フッ素化合物および／またはリン原子を含まない含フッ素界面活性剤の総量が、式1で表わされるリン酸エステル化合物に対して0.01～20重量%である請求項1に記載の撥水撥油剤組成物。

【請求項3】 Y^+ が、 $[HN(R^1)(R^2)(R^3)]^+$ （ただし、 R^1 、 R^2 、および R^3 は、それぞれ同一であっても異なってもよく、水素原子、 $-CH_2CH_2OH$ 、 $-CH_2CH_2CH_2OH$ 、 $-CH(CH_3)CH_2OH$ 、または $-CH_2CH(OH)CH_3$ を示す。）である請求項1または2に記載の撥水撥油剤組成物。

【請求項4】リン原子を含まない含フッ素界面活性剤が、リン原子を含まずペルフルオロアルキル基を有するアニオン系界面活性剤、リン原子を含まずペルフルオロアルキル基を有するノニオン系界面活性剤、またはリン原子を含まずペルフルオロアルキル基を有する両性界面活性剤である請求項1、2、または3に記載の撥水撥油剤組成物。

【請求項5】リン原子を含まない含フッ素界面活性剤が下式3で表わされる化合物である請求項1、2、3、または4に記載の撥水撥油剤組成物。



ただし、式中の記号は以下の意味を示す。

$R^{2'}$ ：炭素数4～16のペルフルオロアルキル基。

Z ： $-SO_3^-M^+$ 、 $-SO_2NR^+(CH_2CH_2COO^-M^+)$ 、 $-COO^-M^+$ 、 $-CONH(CH_2)_nN^+(CH_3)_2$ 、 $R^+(CH_2COO^-)$ 、 $-CONH(CH_2)_nN^+(CH_3)_2$ 、 (CH_2COO^-) 、 $-CONH(CH_2)_nO(CH_2)_mN^+(CH_3)_2$ 、 $O(CH_2)_mN^+(CH_3)_2$ 、 (COO^-) 、 $-SO_2NR^+(CH_2CH_2O)$ 、 R^+ 、 $-CONH(CH_2)_n$ 、 $(N \rightarrow O)(CH_2)_n$ 、 $-CONH(CH_2CH_2O)$ 、 R^+ 、 $-(CH_2)_n$ 、 (CH_2CH_2O) 、 R^+ 、または $-CH_2CH(OH)CH_2O(CH_2CH_2O)$ 、 R^+ （ただし M は、 Na 、 K 、または NH_4 、 R^+ は水素原子、低級アルキ

* n ：0～2の整数。ただし、 $(m+n)$ は1、2、または3。

k ：0または1。

Q ：2価有機基。

Y^+ ：対イオン。

X ：水酸基、ハロゲン原子、 R^1 または $-OCOR^1$

（ただし、 R^1 および R^2 はそれぞれ、水素原子、低級アルキル基、またはアルケニル基を示す。）。

【化1】

ル基、またはヒドロキシアルキル基、 s 、 t は、それぞれ独立に0～10の整数、 u は2～30の整数、を示す。）。

【請求項6】 $R^{1'}$ および $R^{2'}$ が、それぞれ炭素数4～16のペルフルオロアルキル基である請求項1、2、3、4、または5に記載の撥水撥油剤組成物。

20 【請求項7】紙処理用の撥水撥油剤組成物である請求項1～6のいずれかに記載の撥水撥油剤組成物。

【請求項8】請求項7に記載の撥水撥油剤組成物で処理された加工紙。

【請求項9】天然皮革処理用の撥水撥油剤組成物または合成皮革処理用の撥水撥油剤組成物である請求項1～6のいずれかに記載の撥水撥油剤組成物。

【請求項10】請求項9に記載の撥水撥油剤組成物が処理された天然加工皮革または合成加工皮革。

【発明の詳細な説明】

30 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な撥水撥油剤組成物に関する。本発明の撥水撥油剤組成物は、保存安定性に優れ、種々の被処理物に対して優れた撥水撥油性を付与しうる撥水撥油剤組成物である。さらに本発明は、紙に処理した場合には、高いサイズ性を特に発現し、天然皮革または合成皮革に処理した場合には、高い撥水性を特に発現する撥水撥油剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ペルフルオロアルキル基を有するリン酸エステルのアミン塩を有効成分とする紙用の撥水撥油剤が知られており、抄紙する際に撥水撥油剤を添加する内添法に、または、抄紙した紙を撥水撥油剤に浸漬させる外添法に、広く用いられている。しかし、従来の撥水撥油剤は、貯蔵安定性が低く、長期間の保存において層分離を起こす問題がある。

【0003】また、ペルフルオロアルキル基を有するリン酸エステルのアミン塩は、製紙工程において、使用する水の硬度や不純物、さらに併用する他の加工剤の影響を受けやすく、時には沈殿物やガム状物を生成し、加工ロール等の汚れのトラブルを引き起こす問題があった。

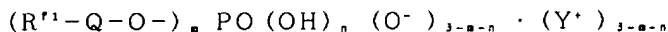
【0004】これらの問題を解決するものとして、ペルフルオロアルキル基を有するリン酸エステル塩に炭化水素系のアニオン界面活性剤を配合した紙用耐油剤（特開昭64-6196）、フルオロ脂肪族炭化水素またはクロロフルオロ脂肪族炭化水素を添加することにより、分散安定性を改善した撥水撥油剤（特開昭56-138197）が提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、炭化水素系のアニオン界面活性剤を用いると、撥油性が低下する問題が認められた。また、フルオロ脂肪族炭化水素またはクロロフルオロ脂肪族炭化水素は、オゾン層の破壊物質または地球温暖化物質として、その使用が規制されている問題があった。

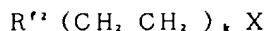
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記の問題を解決するためになされたものであり、保存安定性および撥油性に優れた新規な撥水撥油剤組成物であって環境上の問題がない撥水撥油剤組成物を提供する。さらに本発明は、紙または革に処理した場合に優れた撥水撥油性を發揮する撥水撥油剤組成物、および、該撥水撥油剤組成物で処理された加工紙または加工革を提供する。 *



・・・式1

・・・式2



【0010】

【発明の実施の形態】本発明の撥水撥油剤組成物は、特定のリン酸エステル化合物を必須とする撥水撥油剤組成物である。特定のリン酸エステル化合物は、式1で表される構造を有する。また、本発明の撥水撥油剤組成物は、式2で表わされる含フッ素化合物および／または含フッ素界面活性剤を含む。

【0011】式1または式2中の R^{f1} 、および R^{f2} は、それぞれ同一であっても異なってもよく、ポリフルオロアルキル基を示す。なお、以下において、ポリフルオロアルキル基を R^f 基と記載する。

【0012】 R^f 基は、アルキル基の水素原子の2個以上がフッ素原子に置換された基をいう。 R^f 基の炭素数は2~20が好ましく、特に6~16が好ましい。また、 R^f 基は、直鎖状または分岐状の基が好ましく、特に直鎖状の基が好ましい。分岐状の基である場合には、分岐部分が R^f 基の末端部分に存在し、かつ、炭素数1~4程度の短鎖であるのが好ましい。 R^f 基は、フッ素原子以外の他のハロゲン原子を含んでもよい。他のハロゲン原子としては、塩素原子が好ましい。

【0013】 R^f 基中の炭素-炭素結合間には、エーテル性酸素原子が挿入されていてもよい。 R^f 基の末端部分の構造としては、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2H$ 、 $-CFH_2$ 、 $-CF_2Cl$ 等が挙げられ、 $-CF_2CF_2-$ が好ましい。

*【0007】すなわち本発明は、下式1で表わされるリン酸エステル化合物を必須成分とする撥水撥油剤組成物において、下式2で表わされる含フッ素化合物および／またはリン原子を含まない含フッ素界面活性剤を含むことを特徴とする撥水撥油剤組成物、該撥水撥油剤組成物で処理された加工紙、および該撥水撥油剤組成物で処理された天然加工皮革または合成加工皮革を提供する。

【0008】ただし、式中の記号は以下の意味を示す。

R^{f1} 、 R^{f2} ：それぞれ同一であっても異なってもよい、ポリフルオロアルキル基。

m ：1~3の整数。

n ：0~2の整数。ただし、 $(m+n)$ は1、2、または3。

k ：0または1。

Q ：2価有機基。

Y^+ ：対イオン。

X ：水酸基、ハロゲン原子、 R^1 または $-OCOR^2$ （ただし、 R^1 および R^2 はそれぞれ、水素原子、低級アルキル基、またはアルケニル基を示す。）。

20 【0009】

【化2】

【0014】 R^f 基中のフッ素原子の数は、 $[(R^f$ 基中のフッ素原子数)/(R^f 基と同一炭素数の対応するアルキル基に含まれる水素原子数)] $\times 100$ (%)で表現した場合に、60%以上が好ましく、特に80%以上が好ましい。

【0015】さらに R^f 基は、アルキル基の水素原子の全てがフッ素原子に置換された基（すなわちパーフルオロアルキル基）、またはパーフルオロアルキル基を末端部分に有する基が好ましい。

【0016】パーフルオロアルキル基の炭素数は、2~20が好ましく、特に6~16が好ましい。炭素数が6未満の場合には、撥水性能および撥油性が低下する傾向があり、16超の場合には、融点が高くなるとともに溶解性が低下するおそれがある。

40 【0017】 R^f 基の具体例としては、以下の基が挙げられる。 C_4F_9- 、 $-(CF_2(CF_2))_3-$ 、 $-(CF_2)_3-$ 、 $CFCF_2-$ 、 $-(CF_2)_2-$ 、 $C-$ 、および CF_3 、 CF_2 、 $(CF_3)CF_2-$ 等の構造異性の基を含む、 $C_8F_{17}-$ 〔たとえば $CF_3(CF_2)_3-$ 〕、 $C_8F_{15}-$ 〔たとえば $CF_3(CF_2)_2-$ 〕、 $C_7F_{13}-$ 〔たとえば $CF_3(CF_2)_2-$ 〕、 $C_7F_{11}-$ 〔たとえば $CF_3(CF_2)-$ 〕、 $C_6F_{11}-$ 〔たとえば $CF_3(CF_2)-$ 〕、 C_6F_9- 〔たとえば $CF_3(CF_2)-$ 〕、 $C_{10}F_{21}-$ 〔たとえば $CF_3(CF_2)_3-$ 〕、 $C_{12}F_{25}-$ 〔たとえば $CF_3(CF_2)_4-$ 〕、 $C_{14}F_{29}-$ 〔たとえば $CF_3(CF_2)_5-$ 〕、

[illegible]

【0027】また、本発明におけるリン原子を含まない含フッ素界面活性剤としては、上記リン酸エステル(式1)および上記含フッ素化合物(式2)以外の化合物からなり、リン原子を含まずポリフルオロアルキル基を有するアニオン系界面活性剤、リン原子を含まずポリフルオロアルキル基を有するノニオン系界面活性剤、またはリン原子を含まずポリフルオロアルキル基を有する両性界面活性剤が好ましく、特にリン原子を含まずペルフル

50 界面活性剤が好ましく、特にリン原子を含まずペルフル

オロアルキル基を有するカチオン系界面活性剤、リン原子を含まずベルフルオロアルキル基を有するノニオン系界面活性剤、またはリン原子を含まずベルフルオロアルキル基を有する両性界面活性剤が好ましい。これらの界面活性剤としては、公知ないしは周知の界面活性剤が採用されうる。

【0028】さらに、リン原子を含まない含フッ素界面活性剤(式2)としては、下式3で表わされる化合物が好ましい。

【0029】 $R^{f3}-Z \cdots$ 式3

ただし、式中の記号は以下の意味を示す。

R¹³：炭素数4～16のペルフルオロアルキル基。

$Z: -SO_2-M', -SO_2-NR'(CH_2COO^-M'$
 $), -COO^- (N'H_4), -CONH(CH_2)_s$
 $COO^-M', -CONH(CH_2)_t, N'(CH_3)_u$
 $R'(CH_2COO^-), -CONH(CH_2)_t, N'$
 $(CH_3)_2, (CH_2COO^-), -CONH(CH_2)_s,$
 $O(CH_2)_t, N'(CH_3)_u(CH_2R')_v$
 $(COO^-), -SO_2NR'(CH_2CH_2O)_u, R'$
 $, -CONH(CH_2)_t, (N\rightarrow O)(CH_3)_2,$
 $-CONH(CH_2CH_2O)_u, R', -(CH_2)_s,$
 $(CH_2CH_2O)_t, R',$ または $-CH_2CH(OH)CH_2O(CH_2CH_2O)_t, R'$ (ただし M は、 Na 、 K 、または NH_4 、 R' は水素原子、低級アルキル基、またはヒドロキシアルキル基、 s 、 t は、それぞれ独立に 0~10 の整数、 u は 2~30 の整数、を示す。)、

【0030】リン原子を含まない含フッ素界面活性剤の具体例としては、つぎの化合物が挙げられる。

【0031】

[化4] $C_8F_{17}SO_3^- \cdot Na^+$ 、 $C_8F_{17}SO_2N(CH_2CH_3)(CH_2COO^-) \cdot K^+$ 、 $C_8F_{17}COO^- \cdot (N^+H_4)$ 、 $C_8F_{17}CONH(CH_2)_5COO^- \cdot (N^+H_4)$ 、 $C_8F_{17}CONH(CH_2)_5N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$ 、 $C_8F_{17}CONH(CH_2)_5O(CH_2)_5N^+(CH_3)_2 \cdot (CH_2COO^-)$ 、 $C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)(CH_2CH_2O)_{10}H$ 、 $C_8F_{17}CONH(CH_2)_5N(=O)(CH_3)_2$ 、 $C_8F_{17}CONH(CH_2CH_2O)_{10}CH_3$ 、 $C_8F_{17}CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_5H$ 、 $C_8F_{17}CH_2CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_{10}H$ 、 $C_8F_{17}CH_2CH(OH)CH_2O(CH_2CH_2O)_{10}H$ 。

【0032】本発明の撥水撥油剤組成物中のリン原子を含まない含フッ素界面活性剤は、1種であっても2種以上であってもよい。

【００３３】撥水撥油剤組成物中の含フッ素化合物（式２）および／またはリン原子を含まない含フッ素界面活性剤の量は、これらの総量が、リン酸エステル化合物（式１）に対して０．０１～２０重量％であるのが好ま

しく、特に1～10重量%であるのが好ましい。含フッ素化合物(式2)および／または含フッ素界面活性剤の量が少なすぎる場合には、期待する効果が充分に発現せず、多い場合には逆に撥水撥油剤組成物の安定性が低くなる。

【００３４】撥水撥油剤組成物中に上記含フッ素化合物（式２）および／または上記含フッ素界面活性剤を含ませる時期は特に限定されない。たとえば、リン酸エステル化合物（式１）の合成時、これをアミン塩とする場合はその時、該撥水撥油剤組成物を水性分散液化する時、または撥水撥油剤組成物の濃度を調整する時、等が挙げられる。特に含フッ素化合物（式２）または含フッ素界面活性剤が活性水素を含む化合物である場合には、通常は、アミン塩化とする時、水性分散液化する時、または撥水撥油剤組成物の濃度を調整する時が好ましい。

【００３５】本発明の撥水撥油剤組成物は、水性分散液とするのが好ましい。水性分散液とする場合の水系媒体としては、水のみ、または、水と水溶性の有機溶剤が好ましく、特に水のみが好ましい。水溶性有機溶剤としてはジエタノールアミン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール剤等が挙げられる。また、水性分散液となった撥水撥油剤組成物中のリン酸エステル化合物（式１）の濃度は０．５～２０重量％となるようにするのが好ましい。

【００３６】本発明の撥水撥油剤組成物を水性分散液とする場合には、充分に分散相溶させる操作として、通常は攪拌を行う。攪拌は大変重要な操作であり、マントンゴーリン、ハイドロシエア、またはマイクロフルイダイザー等の高圧乳化装置を用いて攪拌とともにエマルションを生成させる方法をとるのが効率的であり好ましい。高圧乳化装置の圧力としては $10 \sim 500 \text{ kg/cm}^2$ が好ましい。また、加圧時の組成物の温度は $30 \sim 90^\circ\text{C}$ とするのが好ましい。また必要に応じて、高圧乳化前に予備的に分散させておくことが高圧乳化の効率を高めることから好ましい。

【００３７】本発明の撥水撥油剤組成物には、必要に応じて他の添加成分を含ませてもよい。他の添加成分としては、他の撥水撥油剤、防虫剤、難燃剤、帯電防止剤、特に紙用の撥水撥油剤組成物を調製する場合にはサイズ剤等が挙げられる。

【００３８】本発明のリン酸エステル系撥水撥油剤組成物で処理される被処理物としては、紙または合成皮革または天然皮革等の皮革が好ましい。本発明の撥水撥油剤組成物は、被処理物に優れた撥水撥油性を付与する。また、耐油性、および耐サイズ性をも付与する。また、本発明の撥水撥油剤組成物は、優れた安定性を示し、その安定性は、水の性質や他の加工剤の存在や夾雑物質の影響を受けず長期に保たれうる。さらに、本発明の撥水撥油剤組成物は、水性分散液とした場合にその分散性が良好である。

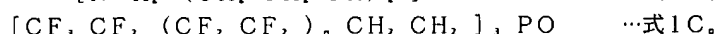
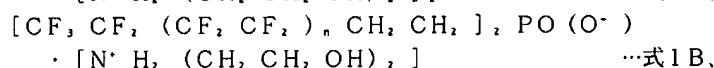
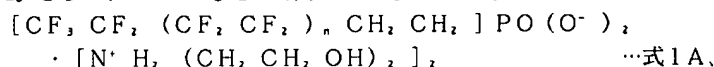
【0039】

【作用】本発明の撥水撥油剤組成物の貯蔵安定性が向上する機構は必ずしも明確ではないが、含フッ素化合物（式2）および／またはリン原子を含まない含フッ素界面活性剤を含むことで、撥水撥油剤組成物中の成分、および該成分から形成される粒子が均一化するためであると推測される。

【0040】

【実施例】つぎに、実施例（例1～10）および比較例（例11～12）を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0041】【参考例1】攪拌機、滴下漏斗、還流器、温度計の付いたガラス1リットルの4口フラスコにオキシ塩化リン120gを入れ反応器の内温を90℃とした。そこへ $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ （ $n=2$ のもの1モル％、 $n=3$ のもの68モル％、 $n=4$ のもの24モル％、 $n=5$ のもの6モル％、および $n=6$ のもの1モル％を含む混合物。）605gを5時間かけて滴下した。さらに水21.7gを4時間＊



【0045】【実施例1】参考例2で得られた反応生成物のうち200gに $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{COO}^- \cdot (\text{N}^+\text{H}_4)$ を0.5g加えて組成物を調製し、該組成物を60～70℃に保ちながらマントンゴーリン社製の高圧乳化機を用いて200kg/cm²で乳化し、撥水撥油剤エマルションを得た。

【0046】【実施例2】 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{COO}^- \cdot (\text{N}^+\text{H}_4)$ の0.5gに代えて $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{H}$ の0.5gを用いる以外は、実施例1と同様の手順で撥水撥油剤エマルションを得た。

【0047】【実施例3】 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{COO}^- \cdot (\text{N}^+\text{H}_4)$ の0.5gに代えて $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{H}$ の1gを用いる以外は、実施例1と同様の手順で撥水撥油剤エマルションを得た。

【0048】【実施例4】 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{COO}^- \cdot (\text{N}^+\text{H}_4)$ の0.5gに代えて $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ の2gを用いる以外は、実施例1と同様の手順で撥水撥油剤エマルションを得た。

【0049】【実施例5】 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{COO}^- \cdot (\text{N}^+\text{H}_4)$ の0.5gに代えて $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ の2gを用いる以外は、実施例1と同様の手順で撥水撥油剤エマルションを得た。

【0050】【実施例6】 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{COO}^-$

＊かけて滴下した。窒素気流により生成した塩化水素ガスを5時間除去した。

【0042】反応生成物を³¹P NMRで分析したところ $\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、 $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{CF}_2\text{CH}_2)_m\text{CH}_2\text{CH}_2]\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、 $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{CF}_2\text{CH}_2)_m\text{CH}_2\text{CH}_2]\text{P}(\text{O})\text{OH}$ 、および $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{CF}_2\text{CH}_2)_m\text{CH}_2\text{CH}_2$ 、 $\text{P}(\text{O})$ を9:35:51:5（モル比）で含んでおり、実質的にその他の未反応物は含んでいなかった。

10 【0043】【参考例2】攪拌機、滴下漏斗、還流器、温度計の付いたガラス5リットルの4口フラスコにジエタノールアミン120gと水3120gを仕込み90℃とした。そこへ参考例1で得た生成物の全量を、1時間かけて加えた。さらに2時間攪拌することにより、下式1Aで表される化合物、下式1Bで表される化合物、下式1Cで表される化合物、をそれぞれ、7:10:1（モル比）で含む反応生成物を得た。該反応生成物中には、実質的に未反応物は残っていなかった。

【0044】

・ (N^+H_4) の0.5gに代えて $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 1gと $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{H}$ の1gを用いる以外は、実施例1と同様の手順で撥水撥油剤エマルションを得た。

30 【0051】【比較例1】参考例2で得た反応生成物200gを60～70℃に保ちながらマントンゴーリン社製の高圧乳化機を用いて200kg/cm²で乳化し、撥水撥油剤エマルションを得た。

【0052】【性能評価】本実施例で得られた撥水撥油剤エマルションの性能を評価するにあたり、試験バルブはNBKP/LBKP（3/7）叩解度35SRを使用した。また、定着剤（スミレッツレジンFC50L）をバルブに対して0.2重量％（固形分濃度）を用い、撥水撥油剤はバルブに対して0.35重量％（固形分濃度）用い、これらを内添法により紙に定着させたものを評価サンプルとした。

【0053】【耐油性試験】耐油性は3Mキットテスト（TAPPI-RC-338）により測定した。3Mキットテスト法においては、下表1に示すように配合（単位：cc）された試験油（キット番号1～16）を評価サンプル表面におき、該試験油が浸透するか否かを判定し、浸透した試験油のキット番号のうち一番大きなキット番号を測定した。キット番号が大きいほうが耐油性に優れることを意味する。結果を下表2に示す。

50 【0054】

【表1】

キット番号	ヒマシ油	トルエン	ヘプタン
1	200	0	0
2	180	10	10
3	160	20	20
4	140	30	30
5	120	40	40
6	100	50	50
7	80	60	60
8	60	70	70
9	40	80	80
10	20	90	90
11	0	100	100
12	0	90	110
13	0	70	130
14	0	50	150
15	0	30	170
16	0	0	200

【0055】[サイズ性試験] サイズ度は、JIS P 8122ステキヒト法に準じて試験を行った。判定は塩化第二鉄の液中に紅点が1点発生した時間(単位:秒)を記録した。該時間が長いほうがサイズ性に優れることを意味する。結果を下表2に示す。

【0056】[貯蔵安定性試験] 実施例および比較例で得られたエマルジョンを内径20mmのガラス製比色管に30cmの高さまで仕込み30℃で30日間保存した後の二層分離状況を観察し、上層の透明層の割合(単

10

位:体積%)を測定した。結果を表2に示す。

【0057】

【表2】

サンプル	貯蔵安定性	耐油性	サイズ性
実施例1	1.3	14	12.9
実施例2	0.3	14	14.5
実施例3	0.7	14	11.8
実施例4	2.7	14	11.9
実施例5	3.3	14	13.1
実施例6	2.3	14	12.3
比較例1	11.0	12	10.2

【0058】

【発明の効果】また、本発明の撥水撥油剤組成物は、優れた撥水撥油性を被処理物に付与しうる優れた組成物である。該組成物を紙に処理した場合には、紙に優れた撥油性、および、耐サイズ性を付与する。また、本発明の撥水撥油剤組成物は、リン酸エステル化合物(式1)が混合物であったとしても、また、リン酸エステル化合物がポリフルオロアルキル基を3つ有する高い分子量の化合物を含まれていたとしても、層分離することなく、優れた貯蔵安定性を発揮する。また、他の添加剤が存在したとしても貯蔵安定性に優れる。さらに、本発明の撥水撥油剤組成物を、紙に処理する場合には、優れた耐油性およびサイズ性を発揮しうる。

20

30